

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-172562  
(43)Date of publication of application : 26.06.2001

---

(51)Int.Cl. C09D171/02  
C09D 5/25  
C09D183/04

---

(21)Application number : 11-360292 (71)Applicant : JSR CORP  
(22)Date of filing : 20.12.1999 (72)Inventor : SUGIURA MAKOTO  
SHINODA TOMOTAKA  
KAWAI JUNJI  
SHIODA ATSUSHI  
YAMADA KINJI

---

## (54) FILM-FORMING COMPOSITION AND MATERIAL FOR FORMING INSULATING FILM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a film-forming composition which shows an excellent long-term shelf stability of the solution, yields a coated film which shows an excellent uniformity and mechanical strength and has a dielectric constant of  $\leq 2.5$  and is therefore suitable as a material for interlayer insulating films for semiconductor elements, etc.

**SOLUTION:** The film-forming composition contains (A) a hydrolysate and/or condensation product obtained by allowing a compound comprising (A-1) a compound of the formula:  $R_1aSi(OR_2)_4-a$ , wherein  $R_1$  is a hydrogen atom, a fluorine atom or a monovalent organic group;  $R_2$  is a monovalent organic group; and  $a$  is an integer of 1-2 and (A-2) a compound of the formula:  $Si(OR_2)_4$ , wherein  $R_2$  is a monovalent organic group to undergo reaction in the presence of an acid catalyst and water, (B) a propylene glycol monoalkyl ether and (C) a compound having a polyalkylene oxide structure.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-172562

(P2001-172562A)

(43) 公開日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 9 D 171/02  
5/25  
183/04

識別記号

F I  
C 0 9 D 171/02  
5/25  
183/04

テマコト<sup>\*</sup> (参考)  
4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L. (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-360292

(22) 出願日 平成11年12月20日 (1999.12.20)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 杉浦 誠

東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 篠田 智隆

東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 川井 淳司

東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料

(57) 【要約】

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、溶液の長期保存安定性、塗膜の均一性や機械的強度に優れ、比誘電率2.5以下の塗膜が得られる膜形成用組成物を得る。

【解決手段】 (A) (A-1) 下記一般式(1)で表される化合物

R<sup>1</sup>Si(OR<sup>2</sup>)<sub>a</sub> . . . . . (1)

(R<sup>1</sup>は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、R<sup>2</sup>は1価の有機基を示し、aは1~2の整数を表す。) および (A-2) 下記一般式(2)で表される化合物

Si(OR<sup>2</sup>)<sub>a</sub> . . . . . (2)

(R<sup>2</sup>は1価の有機基を示す。) からなる化合物を酸触媒と水の存在下で反応させた加水分解物および縮合物もしくはいずれか一方 (B) プロピレングリコールモノアルキルエーテルならびに (C) ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (A-1) 下記一般式(1)で表される化合物



(R<sup>1</sup>は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、R<sup>2</sup>は1価の有機基を示し、aは1~2の整数を表す。) および (A-2) 下記一般式(2)で表される化合物



(R<sup>2</sup>は1価の有機基を示す。) からなる化合物を酸触媒と水の存在下で反応させた加水分解物および縮合物もしくはいずれか一方 (B) プロビレングリコールモノアルキルエーテルならびに (C) ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項2】 (A-1) 成分がメチルトリメトキシラン、メチルトリエトキシラン、ジメチルジメトキシランおよびジメチルジエトキシランから選ばれる少なくとも1種であり、(A-2) 成分がテトラメトキシランおよびテトラエトキシランから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

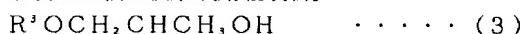
【請求項3】 (A-1) 成分と (A-2) 成分との使用割合が、(A-1) 成分100重量部(完全加水分解縮合物換算)に対して、(A-2) 成分2~120重量部(完全加水分解縮合物換算)であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項4】 (A-1) 成分および(A-2) 成分と酸触媒との使用割合が、(A-1) 成分および(A-2) 成分の合計100重量部(完全加水分解縮合物換算)に対して、酸触媒0.00001~10重量部であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項5】 酸触媒が有機酸であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項6】 プロビレングリコールモノアルキルエーテルが、プロビレングリコールモノメチルエーテル、プロビレングリコールモノエチルエーテル、プロビレングリコールモノプロピルエーテル、プロビレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロビレングリコールモノブチルエーテルから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項7】 プロビレングリコールモノアルキルエーテルが下記一般式(3)で表される化合物および下記一般式(4)で表される化合物を含むことを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。



(一般式(3)および(4)中、R<sup>1</sup>は、炭素数1~4のアルキル基を示す。)

【請求項8】 一般式(4)で表される化合物が、一般

式(3)で表される化合物と一般式(4)で表される化合物の合計量の10重量%以下であることを特徴とする請求項7記載の膜形成用組成物。

【請求項9】 ポリアルキレンオキシド構造を有する化合物が、ポリメチレンオキサイド構造、ポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキサイド構造から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項10】 (D) フッ素系界面活性剤および/またはシリコーン系界面活性剤をさらに含有することを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項11】 請求項1~10記載の膜形成用組成物からなることを特徴とする絶縁膜形成用材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、溶液の長期保存安定性、塗膜の均一性や機械的強度に優れ、比誘電率2.5以下の塗膜が得られる膜形成用組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで以て形成されたシリカ(SiO<sub>2</sub>)膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG(Spin on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになっている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低誘電率で表面硬度特性に優れる層間絶縁膜材料が求められるようになっている。

【0003】そこで、特開平6-181201号公報には、層間絶縁膜材料として、より低誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。この塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、チタン、シリコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれる少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が500以上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。

【0004】また、WO96/00758号公報には、多層配線基板の層間絶縁膜の形成に使用される、アルコキシラン類、シラン以外の金属アルコキシドおよび有

3

機溶媒などからなる、厚膜塗布が可能で、かつ耐酸素プラズマ性に優れるシリカ系塗布型絶縁膜形成用材料が開示されている。

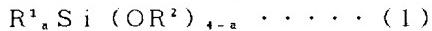
【0005】さらに、特開平3-20377号公報には、電子部品などの表面平坦化、層間絶縁などに有用な酸化物被膜形成用塗布液が開示されている。この酸化物被膜形成用塗布液は、ゲル状物の発生のない均一な塗布液を提供し、また、この塗布液を用いることにより、高温での硬化、酸素プラズマによる処理を行った場合であっても、クラックのない良好な酸化物被膜を得ることを目的としている。そして、その構成は、所定のシラン化合物と、同じく所定のキレート化合物とを有機溶媒の存在下で加水分解し、重合して得られる酸化物被膜形成用塗布液である。

【0006】しかし、上記のようにシラン化合物にチタンやジルコニウムなどの金属キレート化合物を組み合せた場合、塗膜の均一性や溶液の長期保存安定性が優れず、さらに誘電率、吸湿性などをバランスよく有するものではない。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、溶液の長期保存安定性、塗膜の均一性や機械的強度に優れ、比誘電率2.5以下の塗膜が得られる等のバランスにも優れた層間絶縁膜用材料を提供することを目的とする。

【0008】本発明は、(A) (A-1) 下記一般式(1)で表される化合物



(R<sup>1</sup>は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、R<sup>2</sup>は1価の有機基を示し、aは1~2の整数を表す。)および(A-2)下記一般式(2)で表される化合物



(R'は1価の有機基を示す。)からなる化合物を酸触媒と水の存在下で反応させた加水分解物および縮合物もしくはいずれか一方、(B)プロピレングリコールモノアルキルエーテルならびに(C)ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物を含有することを特徴とする膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料を提供するものである。

[0009]

#### 【発明の実施の形態】(A) 成分

### (A - 1) 成分

(A) 成分は (A-1) 成分および (A-2) 成分を溶剤に溶解し、酸触媒および水を添加して (A) 成分の加水分解を行うにより製造する。上記一般式 (1)において、 $R^1$  および  $R^2$  の 1 価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。また、一般式 (1)において、 $R^1$  は 1

10

20

30

40

50

4

価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが、R<sup>2</sup>はアルキル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐してもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されてもよい。一般式(1)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0010】一般式(1)で表される化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-*n*-ブロボキシシラン、トリ-i so-ブロボキシシラン、トリ-*n*-ブトキシシラン、トリ-sec-ブトキシシラン、トリ-tert-ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ-i so-ブロボキシシラン、フルオロトリ-*n*-ブトキシシラン、フルオロトリ-sec-ブトキシシラン、フルオロトリ-tert-ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシランなど；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*n*-ブロボキシシラン、メチルトリ-i so-ブロボキシシラン、メチルトリ-*n*-ブトキシシラン、メチルトリ-sec-ブトキシシラン、メチルトリ-tert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-*n*-ブロボキシシラン、エチルトリ-i so-ブロボキシシラン、エチルトリ-*n*-ブトキシシラン、エチルトリ-sec-ブトキシシラン、エチルトリ-tert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-*n*-ブロボキシシラン、ビニルトリ-i so-ブロボキシシラン、ビニルトリ-*n*-ブトキシシラン、ビニルトリ-sec-ブトキシシラン、ビニルトリ-tert-ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、n-ブロビルトリメトキシシラン、n-ブロビルトリエトキシシラン、n-ブロビルトリ-i so-ブロボキシシラン、n-ブロビルトリ-*n*-ブトキシシラン、n-ブロビルトリ-sec-ブトキシシラン、n-ブロビルトリ-tert-ブトキシシラン、n-ブロビルトリフェノキシシラン、i-ブロビルトリメトキシシラン、i-ブロビルトリエトキシシラン、i-ブロビルトリ-*n*-ブロボキシシラン、i-ブロビルトリ-i so-ブロボキシシラン、i-ブロビルトリ-*n*-ブトキシシラン、i-ブロビルトリ-sec-ブトキシシラン、i-ブロビルトリ-tert-ブトキシシラン、i-ブロビルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリ-*n*-ブロボキシシラン、n-ブチルトリ-sec-ブロボキシシラン、n-ブチルトリ-tert-ブロボキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン。

5

チルトリー-*n*-プロボキシシラン、*n*-ブチルトリ-*i*  
ソ-プロボキシシラン、*n*-ブチルトリ-*n*-ブトキ  
シシラン、*n*-ブチルトリ-*s e c*-ブトキシシラン、  
*n*-ブチルトリ-*t e r t*-ブトキシシラン、*n*-ブチ  
ルトリフェノキシシラン、*s e c*-ブチルトリメトキ  
シシラン、*s e c*-ブチル-*i*-トリエトキシシラン、*s  
e c*-ブチル-*t r i*-*s o*-プロボキシシラン、*s e c*-ブ  
チル-*t r i*-*n*-ブトキシシラン、*s e c*-ブチル-*t r i*  
-*s e c*-ブトキシシラン、*s e c*-ブチル-*t r i*-*t e  
r t*-ブトキシシラン、*s e c*-ブチル-トリフェ  
ノキシシラン、*t*-ブチルトリメトキシシラン、*t*-ブ  
チルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリ-*n*-プロボ  
キシシラン、*t*-ブチルトリ-*i*  
*s o*-プロボキシシラン、*t*-ブチルトリ-*n*-ブトキ  
シシラン、*t*-ブチルトリ-*t e r t*-ブトキシシラン、*t*-ブチ  
ルトリ-*s e c*-ブトキシシラン、*t*-ブチルトリ-*t e  
r t*-ブトキシシラン、*t*-ブチルトリフェノキシシ  
ラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエト  
キシシラン、フェニルトリ-*n*-プロボキシシラン、フェ  
ニルトリ-*i*  
*s o*-プロボキシシラン、フェニルトリ-*n*-ブトキ  
シシラン、フェニルトリ-*s e c*-ブトキ  
シラン、フェニルトリ-*t e r t*-ブトキシシラン、フェ  
ニルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシ  
ラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピル  
トリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシ  
シラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、  
 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -ト  
リフロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -トリフロロ  
プロピルトリエトキシシランなど；ジメチルジメトキ  
シシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチル-*j*  
-ブロボキシシラン、ジメチル-*j*-*s o*-ブロボキ  
シシラン、ジメチル-*j*-*n*-ブトキシシラン、ジメチ  
ル-*j*-*s e c*-ブトキシシラン、ジメチル-*j*-*t e  
r t*-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、  
ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシ  
ラン、ジエチル-*j*-*n*-ブロボキシシラン、ジエチル-  
-*j*-*s o*-ブロボキシシラン、ジエチル-*j*-*n*-ブ  
トキシシラン、ジエチル-*j*-*s e c*-ブトキシシ  
ラン、ジエチル-*j*-*t e r t*-ブトキシシラン、ジエチ  
ルジフェノキシシラン、*j*-*n*-ブロビルジメトキ  
シシラン、*j*-*n*-ブロビルジエトキシシラン、*j*-*n*-ブ  
ロビル-*j*-*n*-ブロボキシシラン、*j*-*n*-ブロビル  
-*j*-*i*  
*s o*-ブロボキシシラン、*j*-*n*-ブロビル-*j*-*e  
c*-ブトキシシラン、*j*-*n*-ブロビル-*j*-*t e r t*  
-ブトキシシラン、*j*-*n*-ブロビル-*j*-*f e n o*  
キシシラン、*j*-*i*  
*s o*-ブロビルジメトキシシラン、*j*-*i*  
*s o*-ブロビル-*j*-*n*-ブロボキシシラン、*j*-*i*  
*s o*-ブロビル-*j*-*i*  
*s o*-ブロボキシシラン、*j*-*i*  
*s o*-ブロビルジエトキシシラン、*j*-*i*  
*s o*-ブロビル-*j*-*n*-ブロボキシシラン、*j*-*i*  
*s o*-ブロビル-*j*-*i*  
*s o*-ブロボキシシラン、*j*-*i*  
*s o*-ブロビルジメトキシシラン、*j*-*i*  
*s o*-ブロビル-*j*-*n*-ブロボキシシラン、*j*-*i*  
*s o*-ブロビル-*j*-*i*

10  
20  
30  
40  
50

ビルージー-*n*-ブトキシシラン、ジ-*i so*-プロビル-*gi*-sec-ブトキシシラン、ジ-*i so*-プロビル-*gi*-tert-ブトキシシラン、ジ-*i so*-プロビル-*gi*-フェノキシシラン、ジ-*n*-ブチルジメトキシシラン、ジ-*n*-ブチルジエトキシシラン、ジ-*n*-ブチル-ジ-*n*-プロボキシシラン、ジ-*n*-ブチル-ジ-*i so*-プロボキシシラン、ジ-*n*-ブチル-ジ-*n*-ブトキシシラン、ジ-*n*-ブチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-*n*-ブチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-*n*-ブチル-ジ-フェノキシシラン、ジ-sec-ブチルジメトキシシラン、ジ-sec-ブチルジエトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-*n*-プロボキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-*i so*-プロボキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-*n*-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジエトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-*n*-プロボキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-*i so*-プロボキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-*n*-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-tert-ブチルジエトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-tert-ブチル-ジ-*i so*-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-tert-ブチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-tert-ブチル-ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-tert-ブチル-ジ-tert-ブチルジエトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-tert-ブチル-ジ-tert-ブチル-ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-tert-ブチル-ジ-tert-ブチル-ジ-tert-ブチルジエトキシシランなど；を挙げができる。好ましくは、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*i so*-ブロボキシシラン、メチルトリ-*i so*-ブロボキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルモノメトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、トリエチルモノメトキシシラン、トリエチルモノエトキシシラン、トリフェニルモノメトキシシラン、トリフェニルモノエトキシシランなど、特に好ましい化合物としては、メチルトリメトキシ

シラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランを挙げることができる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

#### 【0011】(A-2) 成分

上記一般式(2)において、 $R^2$ の1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができ、好ましくはアルキル基である。一般式(2)で表される化合物としてはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-ブロボキシシラン、テトラ-i s o -ブロボキシシラン、テトラ-n -ブトキシラン、テトラ-s e c -ブトキシラン、テトラ-t e r t -ブトキシシラン、テラフェノキシシランなどを挙げができる。一般式(2)で表される化合物として特に好ましいものは、テトラメトキシシランおよびテトラエトキシシランである。

【0012】(A-1) 成分と(A-2)成分との使用割合は、(A-1)成分100重量部(完全加水分解縮合物換算)に対して、(A-2)成分2~120重量部(完全加水分解縮合物換算)、好ましくは10~100重量部である。なお、本発明において完全加水分解縮合物とは、(A-1)および(A-2)成分中の-OR<sup>2</sup>で表される基が100%加水分解してOH基となり、完全に縮合したものを示す。

【0013】本発明において(A-1)成分および(A-2)成分を溶解する有機溶剤としては、芳香族炭化水素系溶剤、アルコール系溶剤、多価アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤などが挙げられる。本発明に使用する有機溶剤としては、例えばn-ベンタン、i-ベンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘブタン、i-ヘブタン、2,2,4-トリメチルベンタン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-ブロビルベンゼン、i-ブロビルベンゼン、ジエチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-i-ブロビルベンゼン、n-アミルナフタレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、n-ブロバノール、i-ブロバノール、n-ブタノール、i-ブタノール、s e c -ブタノール、t-ブタノール、n-ペントナノール、i-ペントナノール、2-メチルブタノール、s e c -ペントナノール、t-ペントナノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルベンタノール、s e c -ヘキサノール、2-エチルブタノール、s e c -ヘブタノール、ヘブタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、s e c -オクタノール、n-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘブタノール-4、n-デカノール、s e c -ウンデシルアルコール、トリメチルノ

ニルアルコール、s e c -テトラデシルアルコール、s e c -ヘブタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール、シアセトンアルコール、クレゾール等のモノアルコール系溶媒；エチレングリコール、ブロビレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ベンタングリオール-2,4,2-メチルベンタングリオール-2,4,ヘキサンジオール-2,5,ヘプタングリオール-2,4,2-エチルヘキサンジオール-1,3,ジエチレングリコール、ジブロビレングリコール、トリエチレングリコール、トリブロビレングリコール、グリセリン等の多価アルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-ブロビルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ベンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、2,4-ベンタングリオーン、アセトニルアセトン、シアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチョン等のケトン系溶媒；エチルエーテル、i-ブロビルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1,2-ブロビレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エトキシリグリコール、テトラエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ブロビレングリコールモノエチルエーテル、ブロビレングリコールモノブロビルエーテル、ブロビレングリコールモノブチルエーテル、ジブロビレングリコールモノメチルエーテル、ジブロビレングリコールモノブチルエーテル、トリブロビレングリコールモノメチルエーテル、テラヒドロフラン、2-メチルテラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、ヤーブチロラクトン、ヤーバレロラクトン、酢酸n-ブロビル、酢酸i-ブロビル、酢酸n

9

10  
20  
30  
40  
50

テルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールなどが挙げられ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテートが溶液の保存安定性の点で特に好ましい。これらは1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。好ましくは後記するプロピレングリコールモノアルキルエーテルを挙げることができる。有機溶媒は(A-1)成分および(A-2)成分の合計量100重量部に対して、通常100~5000重量部、好ましくは120~4000重量部使用する。

【0014】本発明に使用する酸触媒としては有機酸、無機酸を挙げることができる。有機酸としては、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ベンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シユウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、ミキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、無水マレイン酸の加水分解物等を挙げができる。無機酸としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸等を挙げができる。これらの中で、有機酸をより好ましい例として挙げることができ、特に好ましくは酢酸、シユウ酸、マレイン酸、ギ酸、マロン酸、無水マレイン酸の加水分解物である。これらは、1種あるいは2種を同時に使用しても良い。上記酸触媒の使用量は、(A-1)成分および(A-2)成分(それぞれ完全加水分解縮合物換算)の合計量100重量部に対して、通常、0.00001~10重量部、好ましくは0.0001~7重量部の範囲である。酸触媒の使用割合が0.00001重量部未満であると塗膜の塗布性が劣るものとなり、10重量部を超えると溶液の保存安定性が劣化する場合がある。上記(A-1)成分および(A-2)成分を加水分解、縮合させる際に、(A-1)成分および(A-2)成分が有するR<sup>2</sup>O-で表される基1モル当たり、0.25~3モルの水を用いることが好ましく、0.3~2.5モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が0.25~3モルの範囲内の値であれば、塗膜の均一性が低下する恐れがなく、また、膜形成用組成物の保存安定性が低下する恐れ

11

が少ないためである。さらに、水は断続的あるいは連続的に添加されることが好ましい。酸触媒は(A-1)成分および(A-2)成分とともに溶剤に添加してもよいし、水に添加しておいてもよい。本発明において、(A-1)成分および(A-2)成分を加水分解するときの温度は通常0~100°C、好ましくは15~80°Cである。本発明において、加水分解とは、上記(A-1)成分および(A-2)成分に含まれるR<sup>2</sup>O-基すべてが加水分解されている必要はなく、例えば1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物が生成することである。本発明において縮合とは(A-1)成分および(A-2)成分の加水分解物のシラノール基が縮合してS i - O - S i 結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも生成することを含した概念である。なお、(A)成分の加水分解縮合物の重量平均分子量は、通常、1,000~120,000、好ましくは1,200~100,000程度である。

## 【0015】(B)成分

本発明に使用する(B)プロビレングリコールモノアルキルエーテルとしては、プロビレングリコールモノメチルエーテル、プロビレングリコールモノエチルエーテル、プロビレングリコールモノプロピルエーテル、プロビレングリコールモノブチルエーテルを挙げることができ、特に好ましくはプロビレングリコールモノメチルエーテル、プロビレングリコールモノエチルエーテル、プロビレングリコールモノプロピルエーテルである。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。また、本発明において、プロビレングリコールモノアルキルエーテルが下記一般式(3)で表される化合物および下記一般式(4)で表される化合物を含む。



(一般式(3)および(4)中、R<sup>3</sup>は、炭素数1~4のアルキル基を示す。)本発明においては、一般式(4)で表される化合物が、一般式(3)で表される化合物と一般式(4)で表される化合物の合計量の10%以下であることが好ましい。本発明において層膜形成用組成物中の、プロビレングリコールモノアルキルエーテル以外の有機溶剤の含有量は50重量%以下である。本発明において、(A)成分の合成時に溶剤として(B)成分を使用した場合には、反応液をそのまま使用することができるが、(B)成分以外の溶剤を使用した場合には、溶剤の50重量%以上が(B)成分となるように溶剤を置換する必要がある。

## 【0016】(C)成分

10

12

本発明に使用することのできるポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物としては、ポリメチレンオキサイド構造、ポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキシド構造などが挙げられる。具体的には、ポリオキシメチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロビレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げることができる。

20

【0017】ポリオキシチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーとしては下記のようなブロック構造を有する化合物が挙げられる。

- (A) n - (B) m -

- (A) n - (B) m - (A) l -

(式中、Aは-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-で表される基を、Bは-CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)O-で表される基を示し、nは1~90、mは10~99、lは0~90の数を示す)

これらの中で、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、などのエーテル型化合物をより好ましい例として挙げることができる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

30

【0018】本発明において、膜形成用組成物中の(C)成分の使用割合は、(A)成分100重量部(完全加水分解縮合物換算)に対して、(C)成分2~120重量部であり、より好ましくは4~100重量部である。(C)成分の量が2重量部未満であると塗膜の比誘電率の低下効果が少なく、120重量部を超えると塗膜の機械的強度が低下する。

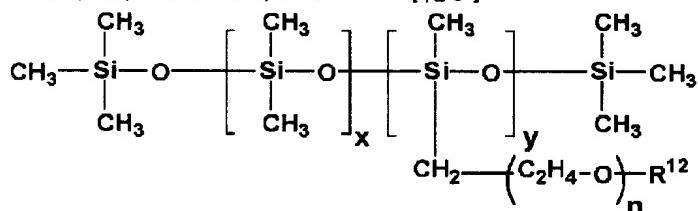
## 【0019】(D)成分

本発明において、膜形成用組成物は界面活性剤を含有することが好ましい。界面活性剤としては、例えば、ノニ

40

オン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、ポリ(メタ)アクリレート系界面活性剤などを挙げることができ、好ましくはフッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤を挙げることができる。

【0020】フッ素系界面活性剤としては、例えば1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチル(1, 1, 2, 2-テトラフロロプロピル)エーテル、1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサエチレングリコール(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロベンチル)エーテル、オクタブロビレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサブロビレングリコールジ(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロベンチル)エーテル、パーフロロドデシルスルホン酸ナトリウム、1, 1, 2, 2, 8, 8, 9, 9, 10, 10-デカフロロドデカン、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロデカン、N-[3-(バーフロロオクタンスルホニアミド)プロピル]-N,N'-ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、バーフロロアルキルスルホニアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、バーフロロアルキル-N-エチルスルホニルグリシン塩、リン酸ビス(N-バーフロオクチルスルホニル)\*



(式中、R<sup>12</sup>は水素原子または炭素数1~5のアルキル基であり、nは1~20の整数である(式中、R<sup>13</sup>は水素原子または炭素数1~5のアルキル基であり、nは1~20の整数であり、x、yはそれぞれ独立に2~10の整数である。)

界面活性剤の使用量は、(A)成分(完全加水分解縮合物)100重量部に対して通常0.0001~10重量部である。

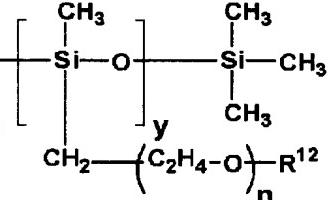
【0023】本発明において、膜形成用組成物中の沸点100°C以下のアルコールの含量が、20重量%以下、特に5重量%以下であることが好ましい。沸点100°C以下のアルコールは、上記(A-1)成分ならびに(A-2)成分の加水分解および/またはその縮合の際に生じる場合があり、その含量が20重量%以下、好ましくは5重量%以下になるように蒸留などにより除去することが好ましい。本発明の膜形成用組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2~30重量%であり、使用目的に応

\* -N-エチルアミノエチル)、モノバーフロアルキルエチルリン酸エステル等の末端、主鎖および側鎖の少なくとも何れかの部位にフルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基を有する化合物からなるフッ素系界面活性剤を挙げができる。また、市販品としてはメガファックF142D、同F172、同F173、同F183(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、エフトップEF301、同303、同352(新秋田化成(株)製)、フロラードFC-430、同FC-431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(旭硝子(株)製)、BM-1000、BM-1100、BM-1100(裕商(株)製)、NBX-15((株)ネオス)などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤を挙げができる。これらの中でも、上記メガファックF172、BM-1000、BM-1100、NBX-15が特に好ましい。

【0021】シリコーン系界面活性剤としては、例えばSH7PA、SH21PA、SH30PA、ST94PA(いずれも東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製などを用いることができる。これらの中でも、上記SH28PA、SH30PAに相当する下記一般式(5)で表される重合体が特に好ましい。

【0022】

[化1]



じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2~30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。

【0024】本発明の膜形成用組成物は、さらに下記のような成分を含有してもよい。

その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30mμ、好ましくは10~20mμ、固形分濃度が10~40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル;触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアル

ミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル（株）製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。有機ポリマーとしては、例えば、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、（メタ）アクリル系重合体、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体などを挙げることができる。

【0025】本発明の組成物を、シリコンウェハ、SiO<sub>2</sub>ウェハ、SiNウェハなどの基材に塗布する際には、スピンコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。

【0026】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05～1.5μm程度、2回塗りでは厚さ0.1～3μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80～600°C程度の温度で、通常、5～240分程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子の絶縁膜を形成することができる。膜を形成する際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することが出来、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。

【0027】このようにして得られる層間絶縁膜は、絶縁性に優れ、塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の低吸湿性に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途に有用である。

【0028】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。また、実施例中における膜形成用組成物の評価は、次のようにして測定したものである。

#### 【0029】重量平均分子量 (M<sub>w</sub>)

下記条件によるグルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、加水分解縮合物1gを、100ccのテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国フレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：米国ウォーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム（モデル150-C ALC/GPC）

カラム：昭和電工（株）製のSHODEX A-80M（長さ50cm）

測定温度：40°C

流速：1cc/分

#### 【0030】膜厚均一性

形成用組成物を、8インチシリコンウェハ上に、スピンドルを用いて、回転数2,500rpm、30秒の条件で以て塗布した。その後、90°Cの温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウェハを3分間加熱し、有機溶媒を飛散させた。次いで、窒素雰囲気200°Cの温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウェハを3分間加熱し、シリコンウェハ上に塗膜を形成させた。このようにして得られた塗膜の膜厚を、光学式膜厚計（Rudolph Technologies社製、Spectra Laser 200）を用いて塗膜面内で50点測定した。得られた膜厚の3σを計算し、下記基準で評価した。

○：塗膜の3σが塗膜の平均膜厚に対して2.5%以内

×：塗膜の3σが塗膜の平均膜厚に対して2.5%超える

#### 【0031】長期保存安定性

20°Cで60日保存した膜形成用組成物を、8インチシリコンウェハ上に、スピンドルを用いて、回転数2,500rpm、30秒の条件で以て塗布した。その後、90°Cの温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウェハを3分間加熱し、有機溶媒を飛散させた。次いで、窒素雰囲気200°Cの温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウェハを3分間加熱し、シリコンウェハ上に塗膜を形成させた。このようにして得られた塗膜の膜厚を、光学式膜厚計（Rudolph Technologies社製、Spectra Laser 200）を用いて塗膜面内で50点測定した。得られた膜厚の膜厚を測定し、下式により求めた膜厚増加率により、保存安定性を評価した。

膜厚増加率(%) = ((保存後の膜厚) - (保存前の膜厚)) ÷ (保存前の膜厚) × 100

○：膜厚増加率5%以下

×：膜厚増加率5%超える

#### 【0032】誘電率

8インチシリコンウェハ上に、スピンドルを用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で90°Cで3分間、窒素雰囲気200°Cで3分間基板を乾燥し、さらに420°Cの減圧(50mTorr)の真空オーブンで60分基板を焼成した。得られた基板上にアルミニウムを蒸着し、誘電率評価用基板を作製した。誘電率は、横川・ヒューレットパッカード（株）製のHP16451B電極およびHP4284AプレシジョンLCRメーター用いて、10kHzにおける容量値から算出した。

#### 【0033】弾性率

8インチシリコンウェハ上に、スピンドルを用いて

組成物試料を塗布し、ホットプレート上で90°Cで3分間、窒素炉に気200°Cで3分間基板を乾燥し、さらに420°Cの減圧(50mTorr)の真空オーブンで60分基板を焼成した。得られた膜の弾性率は、ナノインデンターXP(ナノインスツルメント社製)を用いて、連続剛性測定法により測定した。

## 【0034】合成例1

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシラン178.42gとテトラメトキシラン55.68gを、プロピレングリコールモノエチルエーテル290gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を60°Cに安定させた。次に、マレイン酸0.11gを溶解させたイオン交換水146gを1時間かけて溶液に添加した。その後、60°Cで2時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この溶液にプロピレングリコールモノエチルエーテル270gを添加し、50°Cで反応液からメタノールと水を含む溶液を270gエバボレーションで除去し、反応液①を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、2,900であった。

## 【0035】合成例2

合成例1において、プロピレングリコールモノエチルエーテルの代わりにプロピレングリコールモノメチルエーテルを使用した以外は合成例1と同様にして、反応液②を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、2,950であった。

## 【0036】合成例3

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシラン144.96gとテトラエトキシラン102.33gを、プロピレングリコールモノプロピルエーテル290gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を60°Cに安定させた。次に、マレイン酸0.05gを溶解させたイオン交換水146gを1時間かけて溶液に添加した。その後、60°Cで2時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この溶液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル270gを添加し、50°Cで反応液からメタノールとエタノールと水を含む溶液を270gエバボレーションで除去し、反応液③を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、2,500であった。

## 【0037】比較合成例1

合成例1において、プロピレングリコールモノエチルエーテルの代わりにメチルエチルケトンを使用した以外は合成例1と同様にして、反応液④を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、1,250であった。

## 【0038】実施例1

合成例1で得られた反応液①50gに分子量2,000のポリエチレンオキサイド1.1gとNBX-150.003gを溶解し、0.2μm孔径のテフロン製フ

ィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンドル法でシリコンウェハ上に塗布した。得られた塗膜の膜厚は530.7nmであり、3σは1.7%と良好であった。溶液の保存安定性を評価したところ、60日後の増膜率は3.8%と優れた保存安定性を示した。また、塗膜の比誘電率を評価したところ、2.48と低い誘電率を示した。さらに、塗膜の弾性率を評価したところ、5.2GPaと高い値であった。

## 【0039】実施例2

合成例2で得られた反応液②50gにポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロックコポリマー(三洋化成(株)製、ニューポールPE61[HO-PEO<sub>n</sub>-PPO<sub>m</sub>-PEO<sub>n</sub>-OH相当])3.3gとSH28PA0.003gを溶解し、0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンドル法でシリコンウェハ上に塗布した。得られた塗膜の膜厚は480.7nmであり、3σは1.9%と良好であった。溶液の保存安定性を評価したところ、60日後の増膜率は4.2%と優れた保存安定性を示した。また、塗膜の比誘電率を評価したところ、2.28と低い誘電率を示した。さらに、塗膜の弾性率を評価したところ、4.2GPaと高い値であった。

## 【0040】実施例3

合成例3で得られた反応液③50gにポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロックコポリマー(三洋化成(株)製、ニューポールPE61[HO-PEO<sub>n</sub>-PPO<sub>m</sub>-PEO<sub>n</sub>-OH相当])3.9gとSH28PA0.003gを溶解し、0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンドル法でシリコンウェハ上に塗布した。得られた塗膜の膜厚は450.7nmであり、3σは2.0%と良好であった。溶液の保存安定性を評価したところ、60日後の増膜率は4.5%と優れた保存安定性を示した。また、塗膜の比誘電率を評価したところ、1.98と低い誘電率を示した。さらに、塗膜の弾性率を評価したところ、3.2GPaと非常に低い比誘電率の割に高い値であった。

## 【0041】比較例1

合成例1で得られた反応液①のみを使用した以外は、実施例1と同様にして評価を行った。得られた塗膜の比誘電率は2.73であり、比誘電率2.5以下の塗膜は得られなかった。

## 【0042】

【発明の効果】本発明によれば、アルコキシランの加水分解物および/またはその縮合物を酸触媒と水で行い、プロピレングリコールモノアルキルエーテルとポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物を含有させる

ことにより、塗膜均一性、長期保存安定性、比誘電率  
2. 5以下の塗膜、塗膜の機械的強度などのバランスに＊  
＊ 優れた膜形成用組成物（層間絶縁膜用材料）を提供する  
ことが可能である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 塩田 淳 F ターム(参考) 4J038 DF021 DF022 DL031 DL032  
東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ JA02 JA03 JA17 JA25 JA55  
スアール株式会社内 JC32 KA04 KA06 KA09 NA11  
(72)発明者 山田 欣司 NA17 NA21 NA26 PB09 PC02  
東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ PC08  
スアール株式会社内

